

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年10月 1日

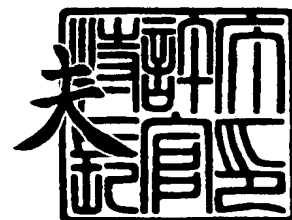
出願番号  
Application Number: 特願2003-343756  
[ST. 10/C]: [JP 2003-343756]

出願人  
Applicant(s): 本田技研工業株式会社  
日本ケミコン株式会社

2003年11月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3097717

【書類名】 特許願  
【整理番号】 H102339002  
【提出日】 平成15年10月 1日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01G 9/058  
H01G 9/016

【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内  
【氏名】 小山 茂樹

【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内  
【氏名】 岩井田 学

【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内  
【氏名】 小林 啓人

【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内  
【氏名】 村上 顕一

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内  
【氏名】 吉田 光一

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内  
【氏名】 齊藤 弘幸

【特許出願人】  
【識別番号】 000005326  
【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【特許出願人】  
【識別番号】 000228578  
【氏名又は名称】 日本ケミコン株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100067356  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 下田 容一郎

【選任した代理人】  
【識別番号】 100094020  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 田宮 寛祉

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2002-348885  
【出願日】 平成14年11月29日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 004466  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9723773  
【包括委任状番号】 0011844

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

一对の集電箔に各々活性炭を主体とした電極物質を貼り付けることで正極電極及び負極電極を造り、これらの正負極電極間にセパレータを介在させると共に電解液を介在させ、前記一对の集電箔を通じて充電及び放電を行うことのできる電気二重層コンデンサにおいて

、電極物質を貼り付ける段階での前記集電箔は、以下の条件を満足するものを用いたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

- ・集電箔は、エッチング処理を施してあること。
- ・電極物質を貼り付ける直前に計測した酸化膜の量が、 $300\text{ mg/m}^2$  以下であること。
- ・電極物質を貼り付ける直前に計測した箔単体の単位表面積当りの静電容量が、 $150\text{ }\mu\text{ F/cm}^2$  以上であること。

**【書類名】 明細書****【発明の名称】 電気二重層コンデンサ****【技術分野】****【0001】**

本発明は電気二重層コンデンサに用いる集電箔に関する。

**【背景技術】****【0002】**

従来、電気二重層コンデンサに相当する電気二重層キャパシタ、特にその集電箔（アルミニウム箔）の強度に注目した発明が知られている（例えば、特許文献1。）。

【特許文献1】 特開平11-283871号公報（第2-3頁）

**【0003】**

特許文献1の第2頁段落番号【0007】第10行～第12行に「しかし、得られた電極体の強度は弱く、電極体の製造工程及び電極体とセパレータを積層してキャパシタを製作する工程で破損しやすい。」の記載があり、電極体の強度が課題であるとされている。

**【0004】**

そして特許文献1の第3頁段落番号【0011】第7行～第9行に「破断エネルギーが3kg・mm以上であることを特徴とする電気二重層キャパシタ用集電体」の記載がある。

このことから、特許文献1は、耐衝撃性を高めることで強度的な課題を解決した発明であると言える。

**【0005】**

本発明者らが、特許文献1と同様に電極体、すなわち集電箔の強度に配慮しながら多数個の電気二重層コンデンサを試作し、それらの評価した。この評価の結果、強度的には満足できるものの、使用時間と共に抵抗値が、許容できる以上に増加し、蓄電池としての性能が著しく低下することが分かった。

**【0006】**

そこで、各種の要素を調べた結果、集電箔の表面に生成する酸化膜が性能に影響を及ぼしていることが分かった。すなわち、酸化膜は絶縁体であるから、その量が増すほど抵抗値が増加し、蓄電池の性能が低下する。

**【0007】**

集電箔の素材の表面は平滑であるため、貼り付けた電極物質が剥離しやすい。接着強度を高める手段として、エッチングにより表面に微細な凹凸を形成することが通常行われる。

**【0008】**

一方、製造工程や製造方法の都合で、エッチング処理後直ちに次の工程に進めるよりは、エッチング処理後、数時間～数日間保管し、その後に次工程に進めることの方が多い。エッチング後は、箔の表面が活性化しているため、空気中の酸素と盛んに結びつく。そのため前記保管中に、不可避免的に酸化膜が成長する。

**【0009】**

保管後の次工程（箔に電極物質を貼り付ける工程）直前に、酸化膜を除去しようとする、酸化膜除去費用が嵩み、コンデンサの製造費の高騰化を招く。

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0010】**

本発明は、電気二重層コンデンサにおいて、酸化膜除去費用を低減し、コンデンサの製造費を圧縮することのできる技術を提供することを課題とする。

**【課題を解決するための手段】****【0011】**

本発明者らは、酸化膜の除去に代わる技術を研究する過程で、少量であれば酸化膜の存在は許容できるのではないかと、許容できれば酸化膜の除去は不要となり、製造費を抑える

ことができるとの考えるに至った。

そこで、酸化膜と抵抗値との関係を綿密に調べ、前記許容値を見出すことに成功した。

#### 【0012】

すなわち、請求項1は、一对の集電箔に各々活性炭を主体とした電極物質を貼り付けることで正極電極及び負極電極を造り、これらの正負極電極間にセパレータを介在させると共に電解液を介在させ、前記一对の集電箔を通じて充電及び放電を行うことのできる電気二重層コンデンサにおいて、

電極物質を貼り付ける段階での前記集電箔は、以下の条件を満足するものを用いたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

- ・集電箔は、エッチング処理を施してあること。
- ・電極物質を貼り付ける直前に計測した酸化膜の量が、 $300\text{ mg/m}^2$  以下であること。
- ・電極物質を貼り付ける直前に計測した箔単体の単位表面積当りの静電容量が、 $150\text{ }\mu\text{F/cm}^2$  以上であること。

#### 【0013】

酸化膜の量が $300\text{ mg/m}^2$  以下であれば、内部抵抗の上昇を抑えることができ、高い性能が得られる。同様に、電極物質を貼り付ける直前に計測した箔単体の単位表面積当りの静電容量が、 $150\text{ }\mu\text{F/cm}^2$  以上であれば、内部抵抗の上昇を抑えることができ、高い性能が得られる。

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

本発明は上記構成により次の効果を発揮する。

請求項1は、箔に存在する酸化膜の量を $300\text{ mg/m}^2$  以下とするとともに、電極物質を貼り付ける直前に計測した箔単体の単位表面積当りの静電容量を $150\text{ }\mu\text{F/cm}^2$  以上に管理することで、高い性能の電気二重層コンデンサを提供する。

#### 【0015】

酸化膜の許容値を $300\text{ mg/m}^2$  とし、実施例4によれば700時間（約1ヶ月）の保存が許されるので、製造工程を余裕を持たせて組むことができる。酸化膜の除去が不要であるから、製造コストの高騰を抑えることができる。

#### 【0016】

そして、酸化膜の量と静電容量の両方を管理するため、エッチング処理不良などの悪影響を未然に防止することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0017】

本発明を実施するための最良の形態を添付図に基づいて以下に説明する。

図1は本発明に係る電気二重層コンデンサの斜視図であり、電気二重層コンデンサ10は、帯状の正極電極11と帯状の負極電極12とをセパレータ13を介して積層し、密に巻き、容器14に収納してなる円筒型電気二重層コンデンサである。

15は封止板、16は正極端子、17は負極端子、18は電解液を注入するための注液口である。

#### 【0018】

図2は電気二重層コンデンサの断面拡大図であり、正極電極11は、アルミニウム箔などの集電箔21と、この集電箔21にシート状に貼り付けた活性炭素を主体とした電極物質22とからなる。負極電極12も、アルミニウム箔などの集電箔21と、この集電箔21にシート状に貼り付けた活性炭素を主体とした電極物質22とからなる。なお、集電箔21、21の裏面にも電極物質22、22を貼り付けるが、説明を簡単にするために図示を省略した。

#### 【0019】

そして、電極物質22、22に適量の電解液を含浸させる。

正極端子16と負極端子17に直流を印加すると、電極物質22、22内部及び集電箔

21、21の表面に正負イオンが吸着し、一方は正極、他方は負極を形成する。放電時には、この吸着イオンが脱着することに伴う電子の移動により正・負極端子16、17を通じて電流を取出すことができる。

#### 【0020】

図3は本発明に係る電気二重層コンデンサの製造フロー、特に集電箔の製造を詳しく説明するフロー図である。ST××はステップ番号を示す。

ST01：集電箔として、例えば純度が99.8%以上のアルミニウム箔を準備する。このアルミニウム箔の表面は実質的に平坦である。

#### 【0021】

ST02：前記アルミニウム箔を、塩酸を含むエッチング液中でエッチングを施す。このエッチングにより、箔の表面に微細な粗面が形成される。微細な粗面は後に貼り付ける電極物質を繋ぎ止めるくさびとなる。

#### 【0022】

粗面の形成が終了したら、箔を中和処理し、所定の洗浄する。所定の洗浄とは残留塩素濃度が管理基準（ $1.0\text{ mg/m}^2$ 以下）を満足する程度に実施することを意味する。これにより、過剰な洗浄作業を行わぬ様にする。

#### 【0023】

ST03：箔を裸の状態、常温、大気中で数日間保管する。これはテスト品を造るための処置であり、通常の製造においては、樹脂フィルム袋に収め、脱酸素剤を入れて密封するか、樹脂フィルム袋に収め、脱気し、窒素ガスを入れて密封することで、酸化膜の成長を遅らせる処置を講じる。

#### 【0024】

ST04：酸化膜の量Wを測定する。具体的には、サンプル箔（酸化膜付）の重量w1を計量する。このサンプル箔を、リン酸-酸化クロム水溶液に浸し、酸化膜を除去する。サンプル箔を洗浄し、乾燥させることでサンプル箔（酸化膜無し）を得る。この重量w2を計量する。（ $w1 - w2$ ）/サンプル箔の面積=Wの計算により、酸化膜の量Wを求めることができる。

#### 【0025】

ST05：酸化膜の量Wが、 $300\text{ mg/m}^2$ 以下であるか否かを調べる。この根拠は後述する。YESであれば次に進むが、NOであれば、不合格品扱いとする。

#### 【0026】

ST06：箔の静電容量C0を測定する。

図4は静電容量測定原理図であり、試験容器30にアジピン酸アンモニウムの水溶液31を満たし、そこに箔21を浸漬し、この箔21を囲う位置に対向電極32を配置し、箔21と対向電極32と通電しつつ静電容量計33により、箔21の静電容量を測定する。これで箔単体の静電容量C0が測定できたことになる。

#### 【0027】

図3に戻る。

ST07：箔単体の静電容量C0が、 $150\text{ }\mu\text{F/cm}^2$ 以上であるか否かを調べる。この根拠は後述する。YESであれば次に進むが、NOであれば、不合格品扱いとする。

#### 【0028】

ST08：以上の検査をクリアーした箔についてのみ、電極物質をシート状にして接着などにより貼り付ける。

ST09：セパレータと共に巻回する。

ST10：容器に収納する。

ST11：封止板を取付ける。

ST12：電解液を注入する。

以上で、図1に示す円筒型電気二重層コンデンサを得ることができる。

#### 【0029】

なお、ST04～ST07は、順序を入れ替えることは差し支えない。

**【実施例】****【0030】**

本発明に係る実施例を次に説明する。比較実験のために8個のサンプルを造る。

**1. サンプルの材料：****1-1. 集電箔：****1-1-1. 実施例1～4及び比較例1～4に共通する前処理：**

50℃に加熱された5%塩酸に原料アルミニウム箔を、浸漬し、電解電流密度0.25 A/cm<sup>2</sup>、電気量35 A・min/dm<sup>2</sup>とした50 Hz交流電流により表面をエッチングした。

エッチング槽から取出した箔を、50℃に加温されたpH1の酸性水溶液で1分間洗浄処理を行い、さらに180℃の温風で乾燥した。

**【0031】****1-1-2. 後処理及び測定：**

実施例1は、前記乾燥が終了した直後に、上述した要領で酸化膜の量Wの測定及び静電容量C<sub>0</sub>の測定を行う。

実施例2は、乾燥を終了した箔を、25℃の大気中で200 h r保存した後に、酸化膜の量Wの測定及び静電容量C<sub>0</sub>の測定を行う。

実施例3は、乾燥を終了した箔を、25℃の大気中で500 h r保存した後に、酸化膜の量Wの測定及び静電容量C<sub>0</sub>の測定を行う。

実施例4は、乾燥を終了した箔を、25℃の大気中で700 h r保存した後に、酸化膜の量Wの測定及び静電容量C<sub>0</sub>の測定を行う。

**【0032】**

比較例1は、乾燥を終了した箔を、25℃の大気中で1000 h r保存した後に、酸化膜の量Wの測定及び静電容量C<sub>0</sub>の測定を行う。

比較例2は、乾燥を終了した箔を、25℃の大気中で1500 h r保存した後に、酸化膜の量Wの測定及び静電容量C<sub>0</sub>の測定を行う。

比較例3は、乾燥を終了した箔を、25℃の大気中で2000 h r保存した後に、酸化膜の量Wの測定及び静電容量C<sub>0</sub>の測定を行う。

比較例4は、乾燥を終了した箔を、25℃の大気中で3500 h r保存した後に、酸化膜の量Wの測定及び静電容量C<sub>0</sub>の測定を行う。

**【0033】**

以上の述べた集電箔は、上記測定が終了したら直ちに次の工程を実施する。なお、以下の説明は実施例、比較例の全てに共通に適用する。

**1-2. 電極物質：**

活性炭90重量部、黒鉛粉末5重量部及び四フッ化エチレン5重量部を混合し、混練し、成形し、圧延することで、厚さ145 μm×幅100 mm×長さ1200 mmのシート状電極物質を造る。

**1-3. 接着剤：**

PVA（ポリビニルアルコール）、黒鉛及び不定形炭素からなる導電性接着剤

**【0034】****1-4. セパレータ：**

人造絹糸セパレータ。厚さ75 μm×幅105 mmの多孔性フィルム。

**1-5. 容器：**

径が40 mmで高さが130 mmの容器

**1-6. 電解液：**

有機系電解液としてのTEMA・BF<sub>4</sub>/PC。なお、TEMA・BF<sub>4</sub>はトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、PCはプロピレンカーボネートである。

**【0035】****2. サンプルの造り方：**

上記集電箔の両面に、上記接着剤を用いて電極物質を貼り付ける。上記セパレータとと



もに捲回して、容器に収め、電解液を注入することで、円筒型電気二重層コンデンサを造る。比較実験に供するために8種類のサンプルを造る。

【0036】

3. 追加測定

前記酸化膜の量の測定及び静電容量の測定の他に、以下の測定を行う。

3-1. セル抵抗率の測定：

未使用のサンプルを対象とする。図1の正負極端子16、17に抵抗計を接続し、抵抗値A ( $\Omega$ )を測定する。これに正負極用集電箔の面積B ( $\text{cm}^2$ )を乗じることにより、セル抵抗率 ( $\Omega \text{cm}^2$ )を求める。すなわち、セル抵抗率 ( $\Omega \text{cm}^2$ ) = 抵抗値A ( $\Omega$ )  $\times$  正負極用集電箔の面積B ( $\text{cm}^2$ )となる。ただし、これは電極物質の厚さが145  $\mu\text{m}$  (1-2. 参照)であるときの値である。

【0037】

3-2. 2000hr後抵抗上昇率の測定：

前記セル抵抗率を測定した後に、45℃の環境で、2.5ボルトの連続印加を行う。2000時間経過したら、印加を止める。

そして、常温の環境で、30アンペアに保ちながら定圧放電を開始し、2.5ボルトが1.0ボルトに低下したときに放電を終了する。

【0038】

この時点で、3-1. セル抵抗率の測定で述べたのと同手順で、2000hrセル抵抗率を求め、この2000hrセル抵抗率が、3-1. で求めたセル抵抗率に対して何%増加したかを計算する。この計算値を2000hr後抵抗上昇率と呼ぶことにする。

【0039】

表1は、実施例1～4及び比較例1～4について、保存時間、酸化膜の量W、静電容量C<sub>0</sub>、セル抵抗率及び2000hr後抵抗上昇率を記録した表である。この表の数値から各種のグラフを作成し、評価する。

【0040】

【表 1】

	保存時間	酸化膜の量 W	静電容量 $C_0$	セル抵抗率	2000hr 後抵抗上昇率
	(hr)	(mg/m <sup>2</sup> )	( $\mu$ F/cm <sup>2</sup> )	( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	(%)
実施例 1	0	215	178	3.38	13.6
実施例 2	200	240	171	3.38	11.8
実施例 3	500	255	165	3.39	12.5
実施例 4	700	297	149	3.40	13.4
比較例 1	1000	313	138	3.48	19.5
比較例 2	1500	399	129	3.68	21.3
比較例 3	2000	495	120	3.86	25.1
比較例 4	3500	637	119	3.95	28.3

【0041】

図 5 は酸化膜の厚さと 2000 hr 後抵抗上昇率との関係を示すグラフであり、横軸は酸化膜の量 W、グラフ中の○は実施例、△は比較例を意味する。

2000 hr 後抵抗上昇率は、経年変化の度合いを示し、経年劣化が大きいほど値は大

きくなるから、値が小さいほど良好であると言える。○は全てが△より小さい。

このグラフから、酸化膜の量  $W$  が  $300 \text{ mg/m}^2$  以下であれば、抵抗上昇率を抑えることができると言える。

【0042】

図6は静電容量と2000hr後抵抗上昇率との関係を示すグラフであり、横軸は静電容量  $C_0$ 、グラフ中の○は実施例、△は比較例を意味する。

2000hr後抵抗上昇率は、経年変化の度合いを示し、経年劣化が大きいほど値は大きくなるから、値が小さいほど良好であると言える。○は全てが△より小さい。

このグラフから、静電容量  $C_0$  は、 $150 \mu\text{F/cm}^2$  以上であれば良いと言える。

【0043】

本発明に係る箔（集電箔）は、電気二重層コンデンサに用いる。このため、箔に求められるのは電気二重層を形成するシート状電極物質を導電性接着剤を用いて高強度、低抵抗に接合し得るエッチング層の形成である。

【0044】

エッチングによる箔表面の粗面化の度合いは、得られたエッチング箔の一部について表面を化成処理し、誘電体層（酸化膜）を形成した後に、静電容量（化成処理後の値）を測定することで確認できる。一般にこの値が大きいほどエッチングにより形成される孔が微細且つ緻密、つまり表面積が大きいことを示すからである。

【0045】

得られる箔は表面における反応性が高いため、エッチング工程あるいはその後の保管期間において経時的に酸化が進行し、酸化膜が形成される。この酸化膜はコンデンサ作製時にシート状電極物質と当該箔の界面に存在し、電気抵抗の上昇を招くため、結果としてコンデンサ内部抵抗の増加をきたし、歩留まりの低下、コストの高騰を招く。よって、使用直前での適正判断は必須である。

【0046】

酸化膜は、一般に酸による溶解法等で直接測定可能であるが、絶対量あるいは見掛け単位面積当りの重量として算出されるため、電気抵抗に繋がる実際の酸化膜厚みを得るためには、その都度本来の比表面積を測定して換算する必要がある。

【0047】

また、酸化膜が厚くなると、相対的に表面積が減少することを利用し、箔単体の静電容量の成長を判別する方法が考えられる。しかし、このときに形成される酸化膜は比較的薄く、強制的に化成処理し、誘電体層（酸化膜）を形成した後に、静電容量（化成処理後の容量）を測定する手法では、その差を判別することが困難であった。そこで、これに代えて未化成処理の箔に対して静電容量を測定することにした。

【0048】

これらの点から、本発明では、見掛け単位面積当りの酸化膜量に加え、使用直前の箔を化成処理することなく静電容量測定に供することで、箔自身が持つ誘電体層の形成度合い、つまり表面の酸化膜形成度合いを判別することにした。

【0049】

すなわち、高い性能の電気二重層コンデンサを得るために、本発明では酸化膜の絶対量と未化成状態での静電容量の両方を管理することにしたことを特徴とする。

【0050】

尚、集電箔はアルミニウム箔で説明したが、その他の金属箔でも良い。

また、本発明は円筒型コンデンサの他、平板型コンデンサにも適用できるため、コンデンサの外観的形状は任意である。

【産業上の利用可能性】

【0051】

本発明に係る電気二重層コンデンサは、車載バッテリーに好適である。

【図面の簡単な説明】

【0052】

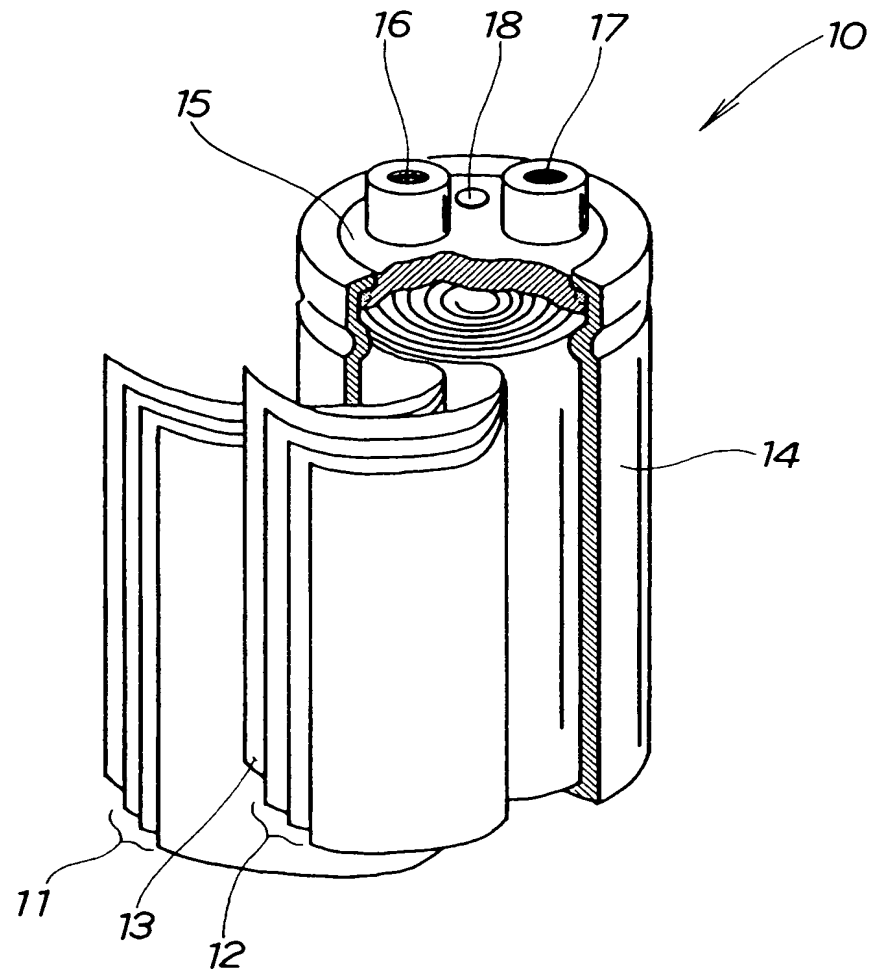
- 【図 1】 本発明に係る電気二重層コンデンサの斜視図である。  
【図 2】 電気二重層コンデンサの断面拡大図である。  
【図 3】 本発明に係る電気二重層コンデンサの製造フロー、特に集電箔の製造を詳しく説明するフロー図である。  
【図 4】 静電容量測定原理図である。  
【図 5】 酸化膜の厚さと 2 0 0 0 h r 後抵抗上昇率との関係を示すグラフである。  
【図 6】 静電容量と 2 0 0 0 h r 後抵抗上昇率との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

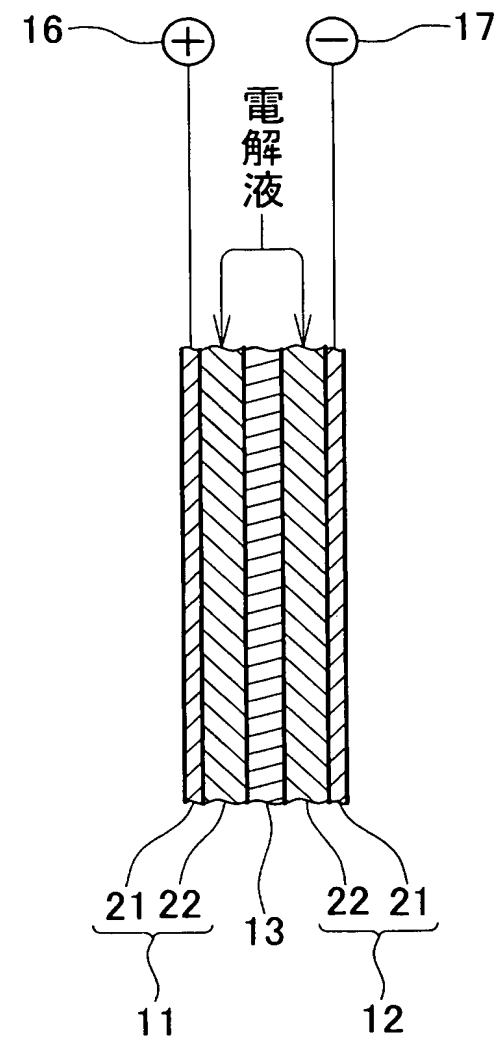
【 0 0 5 3 】

- 1 0 …電気二重層コンデンサ、 1 1 …正極電極、 1 2 …負極電極、 1 3 …セパレータ、  
2 1 …集電箔(箔)、 2 2 …電極物質。

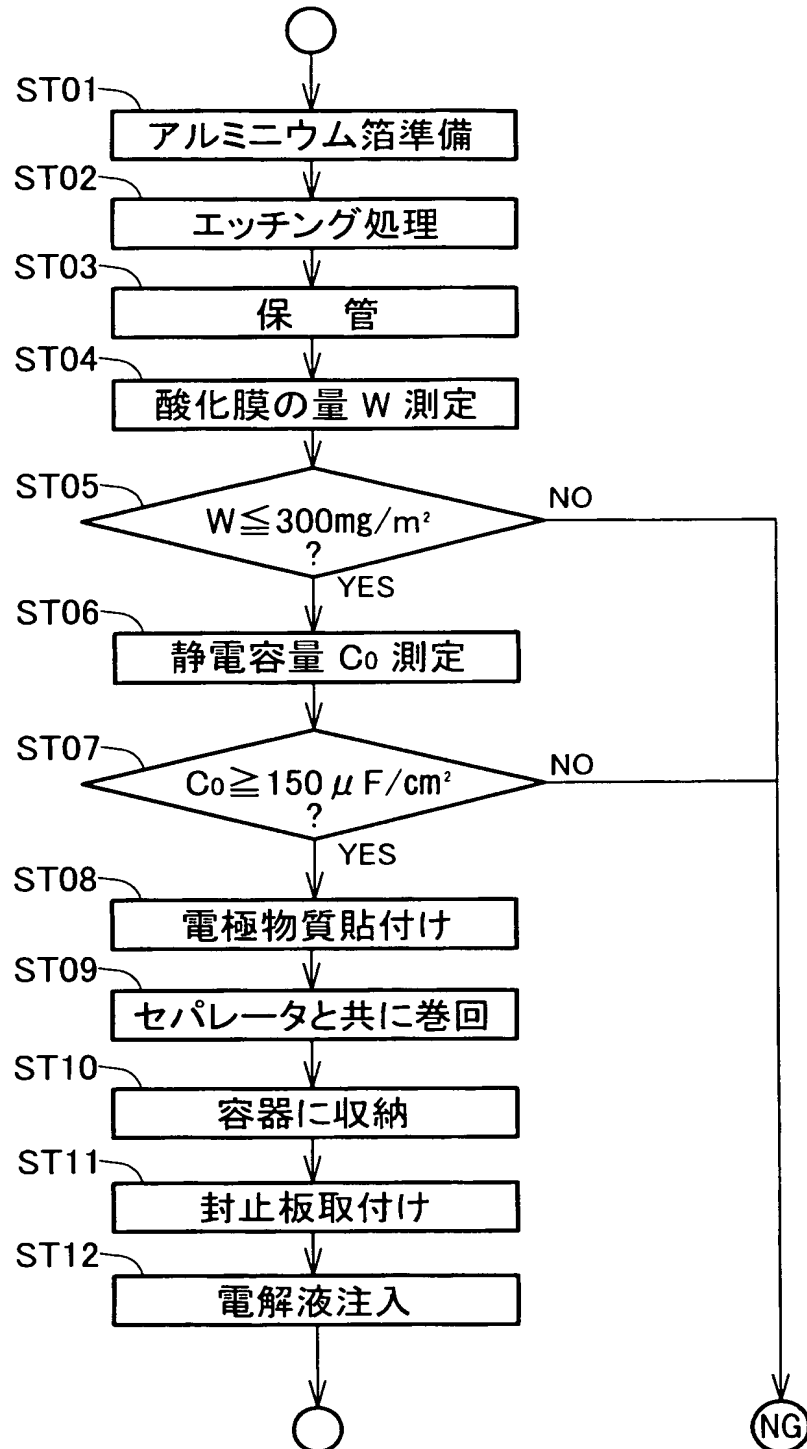
【書類名】 図面  
【図 1】



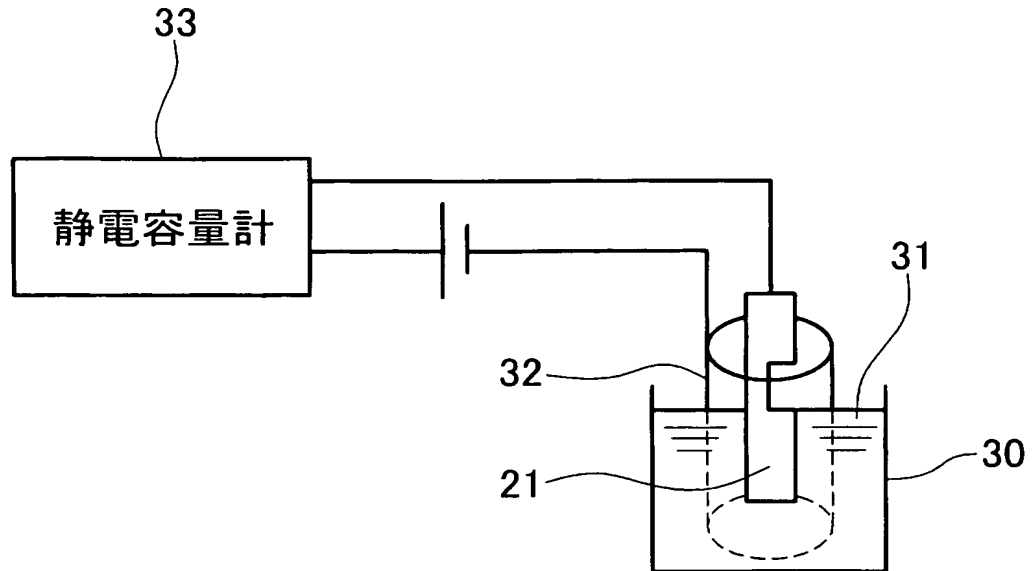
【図 2】



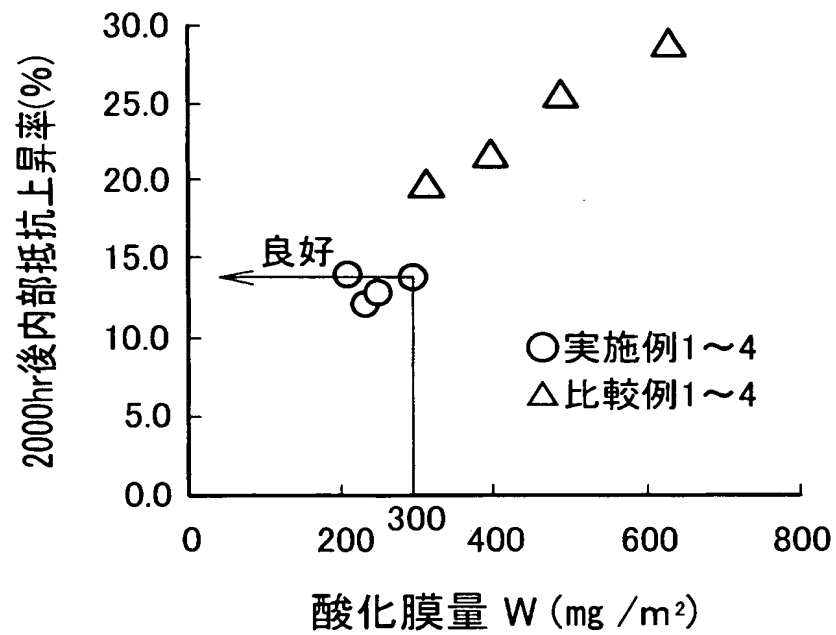
【図 3】



【図 4】

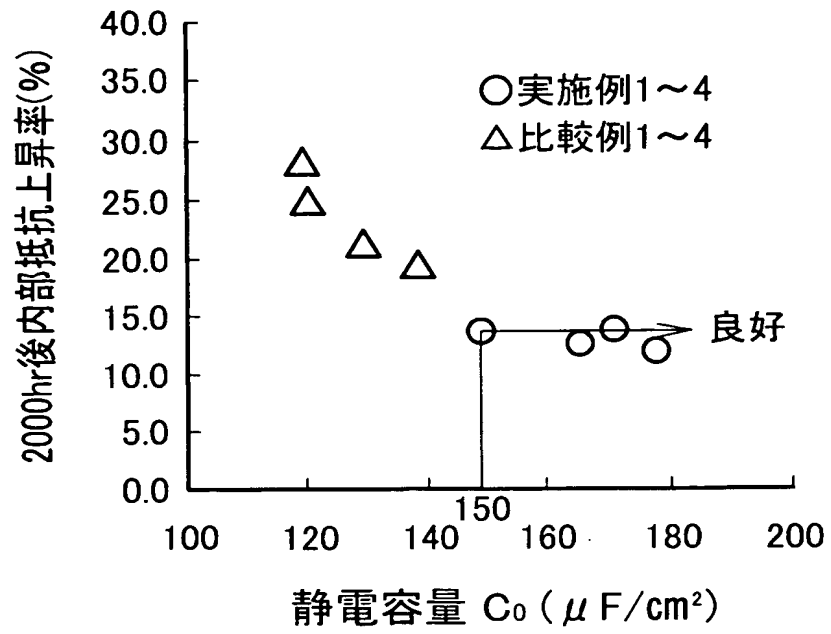


【図 5】





【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電気二重層コンデンサにおいて、酸化膜除去費用を低減し、コンデンサの製造費を圧縮することのできる技術を提供することを課題とする。

【解決手段】 ある程度の酸化膜であれば、許容できる。具体的には  $300 \text{ mg/m}^2$  までは許容できる。

【効果】 700時間（約1ヶ月）の保存が許されるので、製造工程を余裕を持たせて組むことができる。酸化膜の除去が不要であるから、製造コストの高騰を抑えることができる。

【選択図】 図 5

特願 2 0 0 3 - 3 4 3 7 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 3 2 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号

氏 名

本田技研工業株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 4 3 7 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 8 5 7 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

氏 名

日本ケミコン株式会社